

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Masaki HIRAKATA et al.

Application No.: 10/656,267

Filed: September 8, 2003



Docket No.: 117045

For: MANUFACTURING APPARATUS FOR CARBON NANOTUBE

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-051659, filed February 27, 2003.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

Thomas J. Pardini
Registration No. 30,411

TJP:tea

Date: January 20, 2004

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

DEPOSIT ACCOUNT USE
AUTHORIZATION
Please grant any extension
necessary for entry;
Charge any fee due to our
Deposit Account No. 15-0461

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月27日
Date of Application:

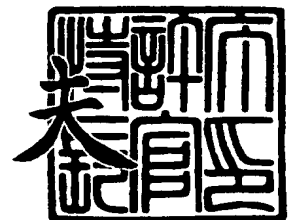
出願番号 特願2003-051659
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-051659]

出願人 富士ゼロックス株式会社
Applicant(s):

2003年12月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 FE02-02275

【提出日】 平成15年 2月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/02 101

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 平方 昌記

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 岸 健太郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 穴澤 一則

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 渡邊 浩之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 清水 正昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【電話番号】 (0462)38-8516

【代理人】

【識別番号】 100087343

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 智廣

【選任した代理人】

【識別番号】 100082739

【弁理士】

【氏名又は名称】 成瀬 勝夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100085040

【弁理士】

【氏名又は名称】 小泉 雅裕

【選任した代理人】

【識別番号】 100108925

【弁理士】

【氏名又は名称】 青谷 一雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100114498

【弁理士】

【氏名又は名称】 井出 哲郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100120710

【弁理士】

【氏名又は名称】 片岡 忠彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110733

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳥野 正司

【手数料の表示】**【予納台帳番号】** 012058**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9004814**【包括委任状番号】** 9004812**【包括委任状番号】** 9004813**【包括委任状番号】** 9700092**【包括委任状番号】** 0000602**【包括委任状番号】** 0202861**【包括委任状番号】** 0215435**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、最先端部が対向する 2 つの電極と、該電極間の放電領域に放電プラズマを生成するべく前記電極間に電圧を印加する電源と、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成する磁気発生部材と、を備えるカーボンナノチューブの製造装置であって、

前記磁気発生部材と前記放電プラズマの生成領域との間に、非磁性材料からなる熱遮蔽壁材を配置してなることを特徴とするカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 2】 前記熱遮蔽壁材が、冷却手段を備えることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 3】 少なくとも、前記 2 つの電極と、前記放電プラズマの生成領域とが、1 つの容器内に収容されてなることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 4】 前記容器の一部が、前記熱遮蔽壁材を兼ねることを特徴とする請求項 3 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 5】 前記容器が、密閉容器であることを特徴とする請求項 3 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 6】 前記密閉容器内の雰囲気圧力および／またはガス種を調整し得る雰囲気調整手段を備えてなることを特徴とする請求項 5 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 7】 前記放電領域に生成される放電プラズマが、アークプラズマであることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 8】 前記磁気発生部材が、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電プラズマの生成領域および／またはその近傍の領域を取り囲むように配置された複数の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、これら永久磁石および／または電磁石の全てが、同一の極を内側に向けて配置されることを特徴とす

る請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 9】 前記磁気発生部材が、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電プラズマの生成領域および／またはその近傍の領域を取り囲むように配置された 4 個以上偶数個の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、隣り合う永久磁石および／または電磁石が、交互に異なる極を内側に向けて配置されることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 10】 前記磁気発生部材が、前記放電電流の進行方向を略中心軸とする 1 つまたは 2 つのコイルからなることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 11】 対向する 2 つの前記電極のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端における磁束密度が、 10^{-5} T 以上 1 T 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 12】 放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電極の最先端部面積に対して、 0.05 A/mm^2 以上 15 A/mm^2 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 13】 前記電源により前記電極に印加する電圧が、1 V 以上 30 V 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 14】 前記電源により前記電極に印加する電圧が、直流電圧であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 15】 前記電源により前記電極に印加する電圧が直流電圧であり、かつ、対向する 2 つの前記電極のうち、陰極の最先端部面積が、陽極の最先端部面積以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 16】 前記電極の材質が、炭素、もしくは、炭素を含みかつその電気抵抗率が $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の物質、であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、近年その工業的有用性が注目されているカーボンナノチューブを製造するための製造装置および製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】****【非特許文献1】**

穴澤 一則 (Kazunori Anazawa) , 下谷 啓 (Kei Shimotani) , 真鍋 力 (C hikara Manabe) , 渡邊 浩之 (Hiroyuki Watanabe) 著. 「ハイパーピュアリティ カーボンナノチューブ シンシスィーズ メソッド バイ アン アーク デ イスチャージング イン マグネチック フィールド ("High-purity carbon nanotubes synthesis method by an arc discharging in magnetic field")」, 「アプライド フィジック レターズ (Applied Physics Letters.)」, 2002年、Vol.81, No.4, p.739~p.741。

【0003】

直径がカーボンファイバーよりも細い $1\mu\text{m}$ 以下の材料は、通称カーボンナノチューブと呼ばれ、カーボンファイバーとは区別されているが、特に明確な境界はない。狭義には、炭素の六角網目の面が軸とほぼ平行である材料をカーボンナノチューブと呼び、カーボンナノチューブの周囲にアモルファス的なカーボンが存在する場合もカーボンナノチューブに含めている（なお、本発明においてカーボンナノチューブとは、この狭義の解釈が適用される。）。

【0004】

一般的に狭義のカーボンナノチューブは、さらに分類され、六角網目のチューブ（グラフェンシート）が1枚の構造のものはシングルウォールナノチューブと呼ばれ、一方、多層のグラフェンシートから構成されているものはマルチウォールナノチューブと呼ばれている。かかるカーボンナノチューブは、カーボンファイバーに比べ直径が極めて細く、高いヤング率と電気伝導性を有するために、新しい工業材料として注目を浴びている。

【0005】

このようにカーボンナノチューブは、炭素のみを構成元素とした新しい材料で

あり、力学的に、ヤング率も 1TPa を越えるほど、極めて強靱である。また、カーボンナノチューブは、その内部を流れる電子が容易にバリスティック伝導をするので、大量の電流を流すことが可能である。さらに、高いアスペクト比を有しているので、電界電子放出源としての利用も進められ、輝度の高い発光素子やディスプレイの開発が行われている。さらにまた、単層のカーボンナノチューブの中には、半導体特性を示すものがあり、ダイオードやトランジスタの試作も行われている。したがって、特に機能材料の分野や電子工業の分野における活用が望まれている。

【0006】

従来、フラーレンやカーボンナノチューブは、抵抗加熱法、炭素棒を原料としたアーク放電等のプラズマ放電による方法、レーザーアブレーション法、アセチレンガスを用いた化学気相成長法（CVD法）等で製造できることが知られている。しかしながら、これら方法によりカーボンナノチューブが生成されるメカニズムに関しては、様々な議論があり、現在でも詳細な成長のメカニズムは明らかになっていない。

【0007】

カーボンナノチューブの製造に関しては、大量合成を目的に、様々な方法や改善が検討されてきた。初期において考案された抵抗加熱法は、希ガス中で2本のグラファイトの先端を接触させ、数十Aから数百Aの電流を通電させることにより、グラファイトを加熱、蒸発させる方法であった。しかし、この方法では、グラム単位の試料を得ることは非常に困難であるため、現在ではほとんど用いられていない。

【0008】

アーク放電法は、グラファイト棒を陽極と陰極に用い、HeやAr等の希ガス中においてアーク放電を起こすことで、フラーレンやカーボンナノチューブを合成する方法である。アーク放電により発生されるアークプラズマで、陽極先端部は約 4000°C 以上の高温に達して、陽極先端部が蒸発し、多量のカーボンラジカルや中性粒子が生成する。このカーボンラジカルや中性粒子は、プラズマ中で衝突を繰り返し、さらにカーボンラジカルやイオンを生じ、フラーレンやカーボ

ンナノチューブを含む媒となつて、陰極や電極周辺、装置の内壁に堆積する。陽極にNi化合物、鉄化合物、希土類化合物等を含ませておけば、これらが触媒として作用し、単層のカーボンナノチューブを効率良く合成することができる。

【0009】

レーザーアブレーション法は、グラファイトターゲットにパルスYAGレーザービームを照射し、グラファイトターゲット表面で高密度のプラズマを発生させ、フラーレンやカーボンナノチューブを生じさせる方法である。この方法の特徴は、成長温度が1000℃を越える高温ながらも、比較的高純度のカーボンナノチューブが得られることである。

【0010】

レーザーアブレーション法における、より一層の高純度化を目的とした、SWNTの高純度化合成の手法がA. Thess et. al, Nature Vol. 273, p. 483～487において報告されている。しかし、レーザーアブレーション法では、少量のカーボンナノチューブしか得られず、効率が悪く、カーボンナノチューブの高コスト化に繋がる。また、純度としては70～90%程度に留まっており、十分に高いとは言えない。

【0011】

化学気相成長法は、原料として炭素を含むアセチレンガスやメタンガス等を用い、原料ガスの化学分解反応により、カーボンナノチューブを生成する方法である。化学気相成長法では、原料となるメタンガス等の熱分解過程で起きる化学反応に依存しているので、純度の高いカーボンナノチューブを製造することが可能である。

【0012】

しかし、化学気相成長法では、カーボンナノチューブの成長速度が極めて低く、効率が悪く、工業的利用は難しい。また、製造されたカーボンナノチューブの構造がアーク放電法やレーザーアブレーション法で合成されたものと比較して、欠陥等が多く、不完全である。

縦型炉を用いることで、連続成長が可能となり、高い生産能力を有する成長装置を実現することも可能であるが、この場合、得られるカーボンナノチューブの

純度が低くなってしまう。

【0013】

アーク放電法において、生じるアークプラズマ中では、電子やカーボンのイオン、ラジカル、中性粒子が再衝突を繰り返し、複雑な化学反応が起きているので、カーボンイオンの濃度や運動エネルギーを安定に制御することが難しく、フラーレンやカーボンナノチューブとともに、多量のアモルファスカーボン粒子やグラファイト粒子が同時に生成され、それら全てが煤として混在することになってしまう。

【0014】

したがって、フラーレンやカーボンナノチューブを工業的に利用しようとする場合、フラーレンやカーボンナノチューブのみを煤から精製分離することが必要となる。特にカーボンナノチューブは溶媒に溶けないので、その精製は、遠心分離法、酸化法、ろ過法等を組み合わせ、実施されている。しかし、カーボンナノチューブと、主な不純物となるアモルファスカーボン粒子やグラファイト粒子と、の物理的性質や化学的性質がほぼ等しいので、完全に不純物を取り除くことは難しく、精製を繰り返し実施することで、高純度カーボンナノチューブを得ている。その精製過程において、分散剤として使用する界面活性剤の影響で、アルカリ金属類が残留する場合もあり、また、精製過程における力学的ダメージの影響も甚大であり、カーボンナノチューブに欠陥が多量に入ってしまう事実も知られている。

【0015】

この問題を解決するために、カーボンナノチューブの合成段階において、できるだけ不純物を含まない高純度なカーボンナノチューブ、すなわち、アモルファスカーボン粒子やグラファイト粒子等を含まないようなカーボンナノチューブの合成技術が望まれている。

【0016】

ところで、カーボンナノチューブの構造に欠陥が少ないアーク放電法、レーザーアブレーション法においては、得られるカーボンナノチューブは長短様々であり、その形状を制御することはできなかった。そのため、所望の長さのカーボン

ナノチューブを得たい場合には、一旦製造した上で所望の長さのカーボンナノチューブを分別する必要があった。特にアーク放電法においては、合成するカーボンナノチューブの長さを制御することが困難であった。なお、気相成長法では、成長時間によりカーボンナノチューブの長さを制御することが可能であるが、既述の通り欠陥が多い構造となってしまう。また、上記のようにいずれの製造方法によっても、得られるカーボンナノチューブの純度が十分に高くないことから、所望の長さのカーボンナノチューブを所望の量だけ得ることは、極めて煩雑かつ高コストとなっていた。

【0017】

本発明者らは、アーク放電を代表とする放電プラズマの生成領域に、所定の磁場を形成することで、極めて高純度のカーボンナノチューブの製造が可能となることを見出している（非特許文献1参照）。この方法では、放電プラズマを所定の磁場中に発生させることで、 C^+ や C 、 C_2 などのラジカルを含む放電プラズマが磁場中に閉じ込められるため、放電プラズマ中の荷電粒子の衝突確率が向上し、カーボンナノチューブの生成効率を高めることができるようになったものと推定される。この結果、不純物となるアモルファスカーボンやグラファイト粒子を低減させることが可能になる。この方法により、飛躍的にカーボンナノチューブの高純度化を達成することができた。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

当該方法により、高純度のカーボンナノチューブを合成するためには、磁気発生手段から形成される磁場を安定させることが必要であるが、放電プラズマより発生する熱のため磁気発生部位の温度が上昇し磁場強度に影響を与える場合がある。特に、磁気発生手段に永久磁石を使用した場合、その永久磁石のキュリー温度に達すると磁場強度が消失する現象が起こる。また、キュリー温度に達しない温度でも熱減磁があるため、磁気発生部位の温度変化により磁場強度が変化する。そのため、磁気発生部位の温度上昇抑制が必要である。

【0019】

したがって、本発明は、アーク放電を代表とする放電プラズマの生成領域に、

所定の磁場を形成する技術において、放電プラズマから発生する熱による磁場への影響を抑制し、安定的に高純度のカーボンナノチューブを工業的に効率良く製造することが可能なカーボンナノチューブの製造装置を提供することを目的とする。

【 0 0 2 0 】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、以下の本発明により達成される。すなわち本発明のカーボンナノチューブの製造装置は、少なくとも、最先端部が対向する 2 つの電極と、該電極間の放電領域に放電プラズマを生成するべく前記電極間に電圧を印加する電源と、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成する磁気発生部材と、を備えるカーボンナノチューブの製造装置であって、

前記磁気発生部材と前記放電プラズマの生成領域との間に、非磁性材料からなる熱遮蔽壁材を配置してなることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

本発明によれば、前記磁気発生部材と前記放電プラズマの生成領域との間に、非磁性材料からなる熱遮蔽壁材が配置されていることから、前記放電プラズマから発生する熱が、有効に前記熱遮蔽壁材により遮蔽され、前記磁気発生部材の加熱が抑制される。したがって、前記磁気発生部材の熱減磁や、磁場の消失を防ぐことができ、安定的に高純度のカーボンナノチューブを工業的に効率良く製造することが可能となる。

【 0 0 2 2 】

本発明の製造装置においては、前記熱遮蔽壁材が冷却手段を備えるものとすることで、より一層熱の遮蔽効率を高め、前記放電プラズマから発生する熱による影響を排除することができる。また、冷却手段を備えるものとすることで、前記熱遮蔽壁材に要求される耐熱性を緩和させること、および／または、前記熱遮蔽壁材を前記放電プラズマの生成領域により一層近づけること、ができる。

【 0 0 2 3 】

本発明の製造装置においては、少なくとも、前記 2 つの電極と、前記放電プラ

ズマの生成領域とが、1つの容器内に収容されてなるものとすることができる。容器に収容することで、容器内の雰囲気調整することができ、大気圧を含み各種圧力条件でカーボンナノチューブを製造することが可能となる。

【0024】

この場合、該容器の外部に前記磁気発生部材が配されてなり、当該容器の一部が、前記熱遮蔽壁材を兼ねることとすることができる。当該容器内に位置する前記放電プラズマの生成領域と、外部に位置する前記磁気発生部材との間に位置する前記容器の部位が、前記熱遮蔽壁材を兼ねる状態となり、部品点数を増やすことなく本発明の装置構成とすることができる。また、前記容器における前記熱遮蔽壁材を兼ねる部位で吸収した熱を、それ以外の部位で放熱することができ、熱遮蔽効率が低い。

【0025】

また、前記容器として、密閉容器を採用することができ、この場合、当該密閉容器内の雰囲気圧力および／またはガス種を調整し得る雰囲気調整手段を備えることが好ましい。

本発明のカーボンナノチューブの製造装置において、前記放電領域に生成される放電プラズマとしては、アークプラズマであることが好ましい。

【0026】

本発明のカーボンナノチューブの製造装置において、前記磁気発生部材としては、例えば、以下の3つの態様を挙げることができる。

①-a 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電プラズマの生成領域および／またはその近傍の領域を取り囲むように配置された複数の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、これら永久磁石および／または電磁石の全てが、同一の極を内側に向けて配置される態様。

①-b 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電プラズマの生成領域および／またはその近傍の領域を取り囲むように配置された4個以上偶数個の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、隣り合う永久磁石および／または電磁石が、交互に異なる極を内側に向けて配置される態様。

② 前記放電電流の進行方向を略中心軸とする1つまたは2つのコイルからなる

態様。

【0027】

本発明のカーボンナノチューブの製造装置において、対向する2つの前記電極のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端における磁束密度としては、 10^{-5}T 以上 1T 以下であることが好ましく、放電プラズマ生成時の放電電流密度としては、放電プラズマを発生させる電極の最先端部面積に対して、 0.05A/mm^2 以上 15A/mm^2 以下であることが好ましい。

【0028】

本発明のカーボンナノチューブの製造装置において、前記電源により前記電極に印加する電圧としては、 1V 以上 30V 以下であることが好ましく、直流電圧であることが好ましい。また、直流電圧の場合には、対向する2つの前記電極のうち、陰極の最先端部面積が、陽極の最先端部面積以下であることがより好ましい。

【0029】

本発明のカーボンナノチューブの製造装置においては、少なくとも、前記放電領域、および、前記電極が、密閉容器に収容されてなることが好ましく、その場合、該密閉容器内の雰囲気圧力および／またはガス種を調整し得る雰囲気調整手段を備えてなることがより好ましい。

本発明のカーボンナノチューブの製造装置において、前記電極の材質としては、炭素、もしくは、炭素を含みかつその電気抵抗率が $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の物質、であることが好ましい。

【0030】

なお、本発明において「熱遮蔽」とは、単なる断熱の他、放熱や冷却等、最終的に熱を伝えない状態を全て含む概念とする。また、本発明における「熱遮蔽壁材」とは、以上の定義による熱遮蔽性を備える衝立状の部材を言い、その形状は特に限定されるものではない。

【0031】

【発明の実施の形態】

本発明の詳細を以下に説明する。

本発明のカーボンナノチューブの製造装置においては、まず、最先端部が対向する２つの電極間に電圧を印加することで、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させて、カーボンナノチューブを製造するに際し、前記放電領域に所定の磁場を形成する。この結果、本発明によれば、不純物となるアモルファスカーボンやグラファイト粒子を低減させることが可能になる。ここで、所定の磁場とは、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場である。

【0032】

本発明のカーボンナノチューブの製造装置および製造方法においては、さらに、前記磁気発生部材と前記放電プラズマの生成領域との間に、非磁性材料からなる熱遮蔽壁材を配置してなることを特徴とする。以下、好ましい実施形態を挙げて説明する。

【0033】

[第１の実施形態]

図１は、本発明の一例である第１の実施形態のカーボンナノチューブの製造装置を示す模式断面図であり、図２は図１におけるＡ－Ａ断面図である。図１に示すカーボンナノチューブの製造装置は、密閉容器である反応容器（チャンバー）１０内に、ホルダ４１および４２に保持されて配置された、最先端部が対向する２つの電極（陽極となる電極１２および陰極となる電極１１）と、電極１１および電極１２の間隙を調整可能にホルダ４２をスライドし得る可動装置１３と、電極１１および電極１２の間に電圧を印加する電源１８と、反応容器１０内の雰囲気気の圧力を減圧し得る真空ポンプ１４、所望のガスを収容するガスボンベ１７、ガスボンベ１７－反応容器１０間を連通する導入管１５、および、その連通状態を開閉自在とするバルブ１９からなる雰囲気調整手段と、から構成される通常の放電プラズマによるカーボンナノチューブの製造装置に対して、さらに磁気発生部材としての永久磁石２０～２３が、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように配置され、かつ、永久磁石２０～２３と電極１１－電極１２間の放電プラズマの生成領域との間に、非磁性材料からなる円筒状の熱遮蔽壁材３０、並びに熱遮蔽壁材３０の外周にコイル状に取り回された冷却手段として

のチューブ（冷却管） 3 6 が配置されてなるものである。

【 0 0 3 4 】

すなわち、電極 1 1 および電極 1 2 の間に電圧を印加した際に放電プラズマが生成する電極 1 1 および電極 1 2 の間の放電領域に対して、永久磁石 2 0 ～ 2 3 により所定の磁場が形成され、また、電極 1 1 - 電極 1 2 間に生成される放電プラズマから生じる熱が、熱遮蔽壁材 3 0 により遮蔽され、かつ、チューブ 3 6 により冷却される構成となっている。

【 0 0 3 5 】

なお、図 2 においては、図 1 の断面として現れるチューブ 3 6 一方の端部 B と、現れ得ない端部 B' の双方が描かれており、その連結先が省略されている。これら端部 B、B' は、給水および排水配管に連結し、チューブ 3 6 内に水が循環するように構成されている。

【 0 0 3 6 】

形成される所定の磁場としては、具体的には、①多方向の磁力線により周囲が取り囲まれ、閉塞状態となる磁場空間と、②磁力線が前記放電電流の進行方向と略平行となって、放電プラズマ中の荷電粒子の運動が磁力線に規制された状態となる磁場空間が挙げられる。本例のように 4 つの永久磁石を用いた場合には、前者①の態様の磁場を形成することができる。

【 0 0 3 7 】

形成される所定の磁場の①の態様について説明する。①多方向の磁力線により周囲が取り囲まれ、閉塞状態となる磁場空間の具体例を図 3 に示す。図 3 は、図 2 における永久磁石 2 0 ～ 2 3 についてのみ抜き出し、磁極を定めた場合の磁力線の状態を示す図である。磁力線は、実線の曲線で示されている。なお、図 3 において示される磁力線は、想定される全ての態様を示されているものではなく、代表的なもののみが示されている。

【 0 0 3 8 】

図 3（a）は、永久磁石 2 0 ～ 2 3 の全てが、S 極を前記放電領域に対向させて配置させたものである。この場合、各永久磁石 2 0 ～ 2 3 から前記放電領域に向けて放射される磁力線は、相互に反発し合い、A で示される領域は、多方向の

磁力線により取り囲まれた状態となる。

【 0 0 3 9 】

図 3 (b) は、永久磁石 2 0 および 2 3 が S 極を、永久磁石 2 1 および 2 2 が N 極を、それぞれ前記放電領域に対向させて配置させたものである。つまり、隣り合う永久磁石が、交互に異なる極を前記放電領域に対向させて配置されている。この場合、各永久磁石 2 0 ～ 2 3 から前記放電領域に向けて放射される磁力線は、隣り合う永久磁石に収束され、A で示される領域は、多方向の磁力線により取り囲まれた状態となる。

【 0 0 4 0 】

以上のように、図 3 (a) および図 3 (b) に示す態様によれば、A で示される領域に多方向の磁界が作用し、当該領域 A 内で放電プラズマを生成すれば、前記放電プラズマ中の荷電粒子の運動が、電極 1 1 - 電極 1 2 相互間の空間内に規制されるものと推定される。このようにしてカーボンナノチューブを製造すれば、不純物濃度が低い、高純度のカーボンナノチューブを、工業的に効率良く低コストで合成することができる。

【 0 0 4 1 】

この態様の磁場の形成は、永久磁石を複数個用いることで形成することができ、必ずしも 4 個に限定されるものではない。

前者の「永久磁石の全てが、同一の極を前記放電領域に対向させて配置する態様」においては、例えば 3 個や 5 個以上の平面永久磁石を用いて、前記放電領域を取り囲むように配置してもよいし、曲面状の永久磁石を用いた場合には、2 個であっても双方の凹部同士を対向させて配置すればよい。また、永久磁石の個数の上限に限りは無い。さらに、図 3 (a) においては、S 極を前記放電領域に対向させて配置する態様としたが、全てが同一極であれば問題無く、すなわち、N 極を前記放電領域に対向させて配置することとしてもよい。

【 0 0 4 2 】

後者の「隣り合う永久磁石が、交互に異なる極を前記放電領域に対向させて配置する態様」においては、隣り合う永久磁石が交互に極を変える必要があることから、偶数個であることが必須であり、また、前記放電領域を磁力線で取り囲む

必要があることから、永久磁石の数は4個以上であることが必須となるが、上限に限りは無い。

【0043】

上記、所定の磁場の①の態様のその他の例としては、例えば、円筒形の永久磁石の内孔の中で放電プラズマを発生させる態様が挙げられる。

以上、永久磁石を用いて所定の磁場の①の態様について説明したが、用いる磁石は、永久磁石に限定されるものではなく、電磁石を用いても、永久磁石と電磁石の双方を用いても構わない。

【0044】

形成される所定の磁場の②の態様について説明する。②磁力線が前記放電電流の進行方向と略平行となって、放電プラズマ中の荷電粒子の運動が磁力線に規制された状態となる磁場空間の具体例を図4に示す。図4(a)は、円筒体24にコイル26を巻きつけて得られる電磁石28のコイル26に電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図であり、図4(b)は、同様にして得られた電磁石28a, 28bを同軸上に離間させて配置し、各円筒体24a, 24bに巻きつけられたコイル26a, 26bに電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図である。磁力線は、実線および破線の曲線で示されている。なお、図4において示される磁力線は、想定される全ての態様を示されているものではなく代表的なもののみ、また、各磁力線についても一部のみが示されている。

【0045】

図4(a)の態様においては、磁力線が円筒体24の内部を貫通する状態となる。すなわち、円筒体24内部では、略平行の磁力線の束となっている。円筒体24の内部で放電プラズマを生成させ、かつ、円筒体24内部の磁力線の向きと、前記放電電流の進行方向をほぼ一致させることで、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができると考えられる。

【0046】

図4(b)の態様においては、磁力線が円筒体24a, 24bそれぞれの内部を貫通する状態となると同時に、両者の間隙に合成磁場が形成される。合成磁場

は、円筒体 2 4 a, 2 4 b それぞれの内部を貫通した磁力線がそのまま直進し、他方の円筒体内部を貫通し、ごく一部の磁力線は円筒体 2 4 a, 2 4 b 間の空間から漏出するものの、あたかも 1 つのコイルを形成しているような状態となる。つまり、円筒体 2 4 a, 2 4 b 間の空間においては、略平行の磁力線の束となっている。円筒体 2 4 a, 2 4 b 間の空間で放電プラズマを生成させ、かつ、円筒体 2 4 a, 2 4 b 間の空間の磁力線の向きと、前記放電電流の進行方向をほぼ一致させることで、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができると考えられる。

【 0 0 4 7 】

円筒体 2 4 内部、または、円筒体 2 4 a, 2 4 b 間の空間における磁力線の向きと、前記放電電流の進行方向とは、完全に一致させる必要は無い。完全に一致させなくても、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができるような磁場が形成されていればよい。ただし、両者の角度をあまり大きく取ると、磁界－電界－力の関係から電極を破壊してしまう可能性があるため、 $0^{\circ} \sim 30^{\circ}$ の範囲とすることが好ましく、 $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ の範囲とすることがより好ましい。

【 0 0 4 8 】

また、前記放電電流の進行方向が前記磁場の中心軸と完全に重ならなくても、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができればよい。ただし、磁場の中心軸からあまりに隔たったところで放電プラズマを生成させると、放電プラズマの直進性が損なわれるため、磁場の中心軸から「円筒体 2 4 内面」または「円筒体 2 4 a, 2 4 b 内面の延長」までの距離に対して、20%以内の位置に放電電流の進行方向の軸が来ることが望ましい。なお、電極最先端部が平面である場合、その平面内の任意の箇所を基点として放電プラズマが生成するため、放電電流の進行方向は本来一定しないが、本発明においては、対向する 2 つの電極の最先端部の中心同士を結ぶ線を、放電電流の進行方向の軸とみなす。

【 0 0 4 9 】

上記、所定の磁場の②の態様のその他の例としては、例えば、トロイダル型の電磁石を用い、該電磁石の内孔の中で放電プラズマを発生させる態様が挙げられる。

放電プラズマの種類としては、アークプラズマ、グロープラズマ等が挙げられるが、効率良くカーボンナノチューブを製造するためには、アークプラズマとすることが好ましい。

【0050】

本実施形態においては、図1に示すように電極11および電極12の両最先端部が対向する領域、すなわち放電プラズマの生成領域が、永久磁石20～23に囲まれた領域（永久磁石20～23における、電極12の軸方向の図面上の上端同士を結んで形成される仮想面Xと、同様に図面上の下端同士を結んで形成される仮想面Yとの間）に位置しているが、永久磁石20～23は、必ずしも前記放電プラズマの生成領域そのものを取り囲む状態でなくてもよく、その近傍の領域を取り囲むように配置されていればよい。永久磁石20～23に囲まれた領域の近傍の領域についても、永久磁石20～23による磁場が形成されており、当該磁場中に放電プラズマが良好に閉じ込められるためである。

【0051】

この場合の電極12の仮想面Yからの距離（永久磁石20～23に囲まれた領域の「近傍」と言い得る領域）は、永久磁石20～23による磁界が、電極11－電極12間の放電プラズマの生成領域に及ぶ位置となることが条件となることから、永久磁石20～23の磁力等により自ずと決まってくる。具体的には、後述する「放電領域における磁束密度」を満たす範囲内とすることが好ましい。

【0052】

なお、放電プラズマの生成領域としては、永久磁石20～23により囲まれる領域の中心位置（仮想面Xと仮想面Yとの中間）からは、ある程度ずれている方が好ましい。永久磁石20～23により囲まれる領域の中心位置では、形成される磁界の向きが主に電極12の軸方向と直交する向きとなっているか、あるいは、磁界がキャンセルされてほとんど磁場を形成していない状態であり、この中心位置からずらすことで、磁界が強まり、あるいは、放電プラズマを閉じ込めるのに有効なベクトル成分の磁界の磁束密度が一層高くなる。このとき、永久磁石20～23に囲まれた領域の近傍であっても、好ましい領域が存在する。具体的には、既述の通り、後述する「放電領域における磁束密度」を満たす範囲内である

。

【 0 0 5 3 】

電極 1 1 と電極 1 2 との両先端部の間隙の範囲は、放電プラズマが生成される程度の範囲から選択され、降下電圧により自ずと決まってくる。一般的には、0 . 1 ~ 5 mm 程度の範囲から選択される。

【 0 0 5 4 】

次に、本発明に特徴的な熱遮蔽壁材、および本発明においては任意的要素である冷却手段について詳述する。

図 1 および図 2 に示すように、永久磁石 2 0 ~ 2 3 と電極 1 1 - 電極 1 2 間の放電プラズマの生成領域との間に、熱遮蔽壁材 3 0、並びに熱遮蔽壁材 3 0 の外周にコイル状に取り回されたチューブ 3 6 が配された状態となっている。前記放電プラズマの生成領域が熱遮蔽壁材 3 0 により取り囲まれた状態となっているため、電極 1 1 - 電極 1 2 間に生成される放電プラズマから生じる熱が、熱遮蔽壁材 3 0 により遮蔽され、永久磁石 2 0 ~ 2 3 を加熱してしまうことを有効に抑制している。このため、前記磁気発生部材の熱減磁や、磁場の消失を防ぐことができ、安定的に高純度のカーボンナノチューブを工業的に効率良く製造することが可能となる。

【 0 0 5 5 】

熱遮蔽壁材 3 0 は、永久磁石 2 0 ~ 2 3 による磁場に影響を与えないようにするために、非磁性であることが要求される。また、放電プラズマによる熱に耐え得る耐熱性も要求される。材質としては、非磁性でかつ所望の耐熱性を具備する材質であれば、問題なく使用可能であり、種々の無機材料を挙げることができる。本実施形態のように、冷却手段を有する場合には、熱伝導性の高い材料（例えば、各種金属材料、特に銅、熱伝導性の高い炭素材料（グラファイト）、耐熱温度の高いタングステン、モリブデン、タンタル）を使用することが望ましい。逆に、冷却手段を有しない場合には、熱伝導性の低い材料（例えば、セラミックス材料、コンクリート材料、熱伝導性の低い炭素材料、およびこれらの多孔質材料等）を使用することが望ましい。

【 0 0 5 6 】

本実施形態において、熱遮蔽壁材としては筒状のもの（熱遮蔽壁材 30）を用いているが、前記磁気発生部材と前記放電プラズマの生成領域との間に介在して、前記放電プラズマからの熱を遮蔽し得る構成であれば、これに限定されるものではない。具体的には、四角柱状や、その他角柱状のように、前記放電プラズマの生成領域を取り囲む形状のほか、複数の壁状体を前記磁気発生部材と前記放電プラズマの生成領域との間のそれぞれに配して、前記放電プラズマの生成領域の周囲における前記磁気発生部材が対向する位置にのみ介在させ、前記磁気発生部材が対向していない位置には配しないように構成しても構わない。

【0057】

この場合、前記放電プラズマの生成領域の周囲における前記磁気発生部材が対向する全ての位置に、熱遮蔽壁材を配置することが勿論好ましいが、前記磁気発生部材が直接前記放電プラズマの生成領域と対向する部位が残されていたとしても、前記磁気発生部材と前記放電プラズマの生成領域との間に少しでも熱遮蔽壁材が介在する部位があれば、熱遮蔽壁材により熱が一切遮蔽されない構成に比して、確実に熱遮蔽による効果が奏されるため、本発明の概念には、そのような状態も含めることとする。

【0058】

同様に、本発明における熱遮蔽壁材は、その全面に渡って面を構成することが好ましいが、一部において孔が存在していても、熱遮蔽壁材により熱が一切遮蔽されない構成に比して、確実に熱遮蔽による効果が奏されるため、本発明の概念には、そのような状態も含めることとする。

【0059】

本発明における熱遮蔽壁材の厚みとしては、材質、前記放電プラズマの生成領域との距離、放電時間、冷却手段の有無、前記磁気発生部材のキュリー温度等により異なり、一概には言えない。これらを総合的に勘案して、熱の適切な遮蔽効率となるように、適宜設計すればよい。

【0060】

本実施形態では、冷却手段としてのチューブ 36 が熱遮蔽壁材 30 の外周に取り回され、チューブ 36 中を水が循環することで、熱遮蔽壁材 30 が吸収した熱

を積極的に冷却する構成となっている。このような冷却手段を備えることで、より熱の遮蔽効率が向上し、前記放電プラズマから発生する熱による影響を排除することができる。また、熱遮蔽壁材 30 は、前記放電プラズマに極めて近接しているため、かなり高温となりやすいが、冷却手段を備えるものとするすることで、熱遮蔽壁材 30 に要求される耐熱性を緩和させることができ、材料選択や設計の自由度を高めることができる。

【0061】

なお、チューブ 36 内を循環させる冷却媒は、水に限定されるものではなく、液体・気体の別にかかわらず従来公知のあらゆる冷却媒を使用することができる。具体的な冷却媒の水以外の例としては、窒素ガス、エチレングリコール、液体窒素、液体ヘリウム等が挙げられる。また、チューブ 36 の材質としても、熱伝導性の高い材質のものが好ましく、熱遮蔽壁材の説明において、熱伝導性の高い材料として挙げたものと同様のものが好適に用いられる。

【0062】

本実施形態においては、冷却手段として、水（冷却媒）による強制冷却の態様を例に挙げて説明したが、本発明においては、必ずしもこれに限定されるものではない。いずれの構成の冷却手段を採用した場合であっても、カーボンナノチューブの製造の際には、当該冷却手段により、永久磁石 20～23 がキュリー温度に達しないように制御することが好ましく、熱減磁する温度に達しないように制御することがより好ましい。

【0063】

他の冷却手段としては、熱伝導性の高い材料により熱遮蔽壁材と反応容器とを接続したり、反応容器の外部に放熱面を配置してこれを熱伝導性の高い材料により熱遮蔽壁材と接続したりする等の放熱手段；ファンにより熱遮蔽壁材および／または他の冷却手段に風を当てる手段；ペルチェ素子により熱遮蔽壁材および／または他の冷却手段を冷却する手段等が挙げられる。

【0064】

次に、図 1 に示すカーボンナノチューブの製造装置によるカーボンナノチューブの製造例について説明する。

反応容器（チャンバー）10は、円筒形（図面上、上下に円筒の両底面が来るように配置）の密閉容器であり、その材質としては、金属、なかでもステンレスが望ましいが、アルミニウム合金や石英等も好適である。また、形状も円筒形に限定されるものではなく、箱型等所望の形状で構わない。さらに、放電領域の雰囲気、大気圧かつ空気の雰囲気とし、電極11の最先端部周辺にカーボンナノチューブを付着させる場合には、反応容器10は必須で無い、あるいは、反応容器10は密閉容器である必要は無い。

【0065】

反応容器10中には、最先端部が対向する2つの電極である電極11および電極12が配置される。このとき、反応容器10の材質が金属等導電性を有する場合には、反応容器10と電極11および電極12とは、電氣的に絶縁された状態で固定される。なお、2つの電極11、12の配置としては、図1に示すように両者の軸を一致させて、完全に対向している状態とするほか、2つの電極11、12の軸に所定の角度を持たせて、最先端部同士を近接させる状態としても構わない。本発明において「最先端部が対向する」といった場合には、この後者の場合も含む概念とする。勿論、図1に示される前者の態様とすることが望ましい。

【0066】

電極11、12の配置は、電極11と電極12の対向面が平行となるようにすることが、安定なアーク放電等の放電が実現でき、効率良いカーボンナノチューブの合成ができる。

2つの電極11、12の材質としては、炭素が望ましいが、炭素を含みかつその電気抵抗率が $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下（好ましくは、 $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下）の物質であれば好適に利用できる。

【0067】

2つの電極11、12の形状としては、特に制限されるものではなく、円筒形、角筒形、載頭円錐形等が挙げられるが、円筒形が望ましい。また、2つの電極11、12の最先端部の直径（最先端部が円形で無い場合には、同一面積の円相当径）としては、特に制限されるものではないが、 1mm 以上 100mm 以下が望ましい。

【0068】

対向する2つの電極11, 12のうち、電極11の最先端部面積が、電極12の最先端部面積以下であることが望ましい。電極11の最先端部面積を電極12の最先端部面積以下とすることで、得られるカーボンナノチューブの純度がより一層向上する。両者の面積比（電極11の最先端部面積／電極12の最先端部面積）としては、0.1～0.9とすることが好ましく、0.2～0.5とすることがより好ましい。

【0069】

対向する2つの電極11, 12を保持するホルダ41, 42には、電極冷却手段としての冷却媒循環配管が取り付けられている（不図示）。放電プラズマを生成させたときに生ずる熱は、電極11, 12を加熱し、この加熱により電極が高温になると電極形状が変化し、放電条件が変化する場合がある。さらに加熱が進み極めて高温になると、生成して電極の最先端部に堆積したカーボンナノチューブを再分解ないし蒸発させてしまう場合がある。しかし、ホルダ41, 42に取り付けられた冷却媒循環配管により電極11, 12の加熱が抑制され、より一層長い時間放電プラズマを安定的に生成し続けることができる。

【0070】

冷却媒循環配管の取り回しは、特に制限はないが、電極11, 12が有効に冷却できるように効率的に取り回すことが望ましい。冷却媒循環配管の材質や冷却媒の種類にも制限はなく、既述の熱遮蔽壁材の冷却手段において説明したチューブ36、冷却媒と同様のものを好ましく採用することができる。

【0071】

また、ホルダ41, 42自体についても、熱伝導性の高い銅を採用している。したがって、ホルダ41, 42自体が、熱遮蔽壁材の冷却手段において説明した放熱手段と同様の役割を果たす。その点、ホルダ41, 42の構造自体を電極冷却手段の一種とみなすことができる。

電極冷却手段としては、上記構成のものに限定されず、各電極が冷却可能な構成であれば問題なく採用することができる。

【0072】

なお、本実施形態では、ホルダ 41, 42 の双方とも電極冷却手段の機能を併せ持つ構成としたが、電極冷却手段を備える電極は、どちらか一方のみであっても構わない。勿論、双方の電極とも電極冷却手段を備えることが望ましいが、どちらか一方のみである場合には、カーボンナノチューブが生成・堆積する陰極側に備えることが望ましい。

【0073】

真空ポンプ 14、ガスボンベ 17、導入管 15 およびバルブ 19 からなる雰囲気調整手段により、反応容器 10 内の雰囲気気を適宜調整することで、放電領域の雰囲気気を所望の状態とする。具体的には、真空ポンプ 14 により反応容器 10 内を減圧または加圧することができ、真空ポンプ 14 により反応容器 10 内を減圧した後、バルブ 19 を開放して、所望のガスを収容するガスボンベ 17 から導入管 15 を介して反応容器 10 内に送り込むことで、所望のガス雰囲気とすることができる。勿論、大気圧かつ空気の雰囲気とする場合には、かかる雰囲気調整操作は必要でない。

真空ポンプ 14 としては、ロータリーポンプ、拡散ポンプ、あるいはターボ分子ポンプ等が挙げられる。

【0074】

反応容器 10 内の雰囲気気（すなわち、放電領域の雰囲気気。以下同様。）の圧力としては、0.01 Pa 以上 510 kPa 以下であればよいが、0.1 Pa 以上 105 kPa 以下であることが好ましく、13 Pa 以上 70 kPa 以下であることがより好ましい。かかる圧力とすれば、高純度のカーボンナノチューブを製造することができる。

【0075】

反応容器 10 内の雰囲気気ガスは、特に制限されないが、空気、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、窒素および水素、もしくはこれらの混合ガスが望ましい。所望のガスを導入する場合には、真空ポンプ 14 で反応容器 10 内部を排気し、その後、所定の圧力まで所望のガスを収容するガスボンベ 17 からガスを導入すればよい。

【0076】

本発明においては、反応容器 10 内の雰囲気中に、さらに含炭素物質からなるガスを含ませることもできる。この場合、含炭素物質からなるガスのみの雰囲気としてもよいし、上記各種ガス雰囲気中に含炭素物質からなるガスを導入してもよい。雰囲気中に含炭素物質からなるガスを含ませることで、特異な構造のカーボンナノチューブを製造することができる。このカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブを中心軸とし、周りに炭素の構造体が成長したものである。

【0077】

使用可能な含炭素物質としては、限定されるものではないが、エタン、メタン、プロパン、ヘキサン等の炭化水素類；エタノール、メタノール、プロパノール等のアルコール類；アセトン等のケトン類；石油類；ガソリン類；一酸化炭素、二酸化炭素等の無機物；等が挙げられ、なかでもアセトン、エタノール、ヘキサンが好ましい。

【0078】

磁気発生部材としての永久磁石 20～23 は、磁力を生じ得るものであれば如何なるものも用いることができる。既述のように永久磁石に代えて、電磁石を用いても構わない。形成する所定の磁場としては、既述のように図 3 および図 4 に示す形状が挙げられる。図 1 のカーボンナノチューブの製造装置においては、図 3 の (a) および (b) の 2 種類の磁場を選択することができる。

【0079】

本実施形態においては、永久磁石 20～23 の温度上昇を抑制するための熱遮蔽壁材を具備するため、それ以外の冷却手段を要しないが、より確実に磁気発生部材の昇温を抑えて、放電を長時間にわたって安定ならしめるため、あるいは、熱遮蔽壁材を簡易的な構成とするため等、設計上、構成上あるいは条件上の理由により、磁気発生部材を積極的に冷却する磁気発生部材冷却手段を備えることもできる。適用可能な磁気発生部材冷却手段としては、熱遮蔽壁材の冷却手段において説明した各種手段（水（冷却媒）による強制冷却、放熱手段、風を当てる手段、ペルチェ素子による手段等）を挙げることができる。

【0080】

また、形成する所定の磁場においては、前記放電領域における磁力線中に、電

極 11, 12 の軸（すなわち、電極 11, 12 間に形成される放電電流の進行方向）と略平行な成分をより多く含むことが、カーボンナノチューブを製造する場合、純度の高いものを得ることができ、望ましい。すなわち、図 3 で言えば、（b）よりも（a）に示す磁場の方が好ましい。本実施形態においては、図 3（a）の配置とした。

【0081】

以上のように条件が設定された図 1 のカーボンナノチューブの製造装置において、電源 18 により電極 11, 12 間に電圧を印加することで、両電極 11, 12 間に放電プラズマを生成させる。放電プラズマの種類としては、アークプラズマ、グロープラズマ等が挙げられるが、効率良くカーボンナノチューブを製造するためには、アークプラズマとすることが好ましい。

【0082】

アーク放電を行う場合には、アーク放電に先立ち、コンタクトアーク処理を行ってもよい。コンタクトアーク処理とは、電極 11, 12 同士を接触させておき、電圧を印加してから、可動装置 13 により一定の電極間距離まで電極 11, 12 を離して、放電プラズマを発生させる処理をいう。かかる処理により、安定した放電プラズマが容易、かつ、迅速に得られる。

【0083】

電極 11, 12 間に印加する電圧は、直流でも交流でも構わないが、得られるカーボンナノチューブのより一層の純度向上を望む上で、直流の方が好ましい。なお、交流を印加する場合には、電極 11, 12 に陽極・陰極の区別は無い。

【0084】

放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電極の最先端面面積に対して、 0.05 A/mm^2 以上 15 A/mm^2 以下であることが好ましく、 1 A/mm^2 以上 5 A/mm^2 以下であることがより好ましい。ここで、「放電プラズマを発生させる電極」とは、印加する電圧が直流である場合には陰極を指し、印加する電圧が交流である場合には最先端面面積の小さい方の電極を指す（本発明において、他の規定についても同様。）。

【0085】

電源 18 により電極 11, 12 に印加する電圧としては、1 V 以上 30 V 以下であることが好ましく、15 V 以上 25 V 以下であることがより好ましい。放電により、電極 12 の先端部が消費されていくので、放電中に電極 11, 12 間距離が変化する。こうした電極 11, 12 間距離の変化を可動装置 13 により適宜調節することにより、電極 11, 12 間電圧が一定になるように制御することが望ましい。

【0086】

所定の磁場における磁束密度としては、対向する 2 つの電極 11, 12 のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端において、 10^{-5} T 以上 1 T 以下であることが好ましい。磁束密度が 10^{-5} T 未満では、有効な磁場を形成することが困難であり、1 T を超えると、装置内部に磁界を発生させる永久磁石 20 ~ 23 を放電プラズマの生成領域に対して近接させて配置するのが困難となる場合があるため、それぞれ好ましくない。かかる磁束密度としては、 10^{-4} T 以上 10^{-2} T 以下とすることで、安定的な放電が起きるため、効率的にカーボンナノチューブを生成することができる。

【0087】

以上のように電極 11, 12 間に放電プラズマを生成させると、電極 12 表面から炭素が離脱し、これが反応してカーボンナノチューブが生成される。生じたカーボンナノチューブは、電極 11 の最先端部表面もしくはその周辺、さらには反応容器 10 内壁に堆積する。

【0088】

既述の如く、本実施形態では、前記磁気発生部材である永久磁石 20 ~ 23 と前記放電プラズマの生成領域との間に、熱遮蔽壁材（熱遮蔽壁材 30）および冷却手段（チューブ 36）が介在しているため、前記放電プラズマから発生する熱が有効に遮蔽され、永久磁石 20 ~ 23 の加熱が抑制される。したがって、永久磁石 20 ~ 23 の熱減磁や、磁場の消失を防ぐことができ、安定的に高純度のカーボンナノチューブを工業的に効率良く製造することが可能となる。また、長い時間放電プラズマを安定的に生成し続けることができる。

【0089】

[第 2 の実施形態]

第 2 の実施形態では、前記 2 つの電極と、前記放電プラズマの生成領域とが、1 つの容器内に収容され、かつ、該容器の外部に前記磁気発生部材が配されてなり、当該容器の一部が、前記熱遮蔽壁材を兼ねる構成の製造装置の好ましい例を挙げる。

【0 0 9 0】

図 5 は、本発明の一例である第 2 の実施形態のカーボンナノチューブの製造装置を示す模式断面図であり、図 6 は図 5 における C - C 断面図である（図 5 は、図 6 の D - D 断面図となっている。）。さらに図 7 は、図 5 および図 6 における E - E 断面図である。

【0 0 9 1】

図 5 ～図 7 に示すカーボンナノチューブの製造装置は、密閉容器である扁平な円筒形状の反応容器（容器）5 0 内に、ホルダ 4 1 および 4 2 に保持されて配置された、最先端部が対向する 2 つの電極（陽極となる電極 1 2 および陰極となる電極 1 1）と、電極 1 1 および電極 1 2 の間隙を調整可能にホルダ 4 2 をスライドし得る可動装置 1 3 と、電極 1 1 および電極 1 2 の間に電圧を印加する電源 1 8 と、電極 1 1 - 電極 1 2 間の放電領域を取り囲むように配置された永久磁石 2 0 ～2 3 から構成される。

【0 0 9 2】

すなわち、電極 1 1 および電極 1 2 の間に電圧を印加した際に放電プラズマが生成する電極 1 1 および電極 1 2 の間の放電領域に対して、永久磁石 2 0 ～2 3 により所定の磁場が形成される。本実施形態において、図 5 ～図 7 に示される各部材のほとんどが、既述の第 1 の実施形態における図 1 および図 2 に示される各部材と同様であるため、本実施形態において第 1 の実施形態と同一の機能を有する部材には、図 5 ～図 7 において図 1 および図 2 と同一の符号を付して、その詳細な説明は省略する。

【0 0 9 3】

本実施形態においては、反応容器 5 0 自身の一部が前記熱遮蔽壁材を構成する。すなわち、本実施形態においては、電極 1 1 および電極 1 2 、並びにその間隙

の放電プラズマの生成領域は、反応容器 5 0 の内部に位置し、永久磁石 2 0 ~ 2 3 はその外部に位置している。そのため、両者間には、必ず反応容器 5 0 の壁面の一部が介在しており、当該壁面が、前記放電プラズマによる熱を遮蔽する作用を有する。したがって、当該壁面の部位が、本発明に特徴的な前記熱遮蔽壁材を兼ねる状態となる。

【0 0 9 4】

熱遮蔽壁材を構成する反応容器 5 0 は、永久磁石 2 0 ~ 2 3 による磁場に影響を与えないようにするために、非磁性であることが要求される。また、放電プラズマによる熱に耐え得る耐熱性も要求される。材質としては、一般的に反応容器として使用可能な材質であれば、問題なく使用可能であり、第 1 の実施形態において、熱遮蔽壁材として好ましい材料として挙げたものが同様に使用可能である。反応容器 5 0 における熱遮蔽壁材を兼ねる部位で吸収した熱をそれ以外の部位で放熱する作用を期待するのであれば、第 1 の実施形態において既述の熱伝導性の高い材質を使用することが望ましい。

【0 0 9 5】

本実施形態の構成によれば、永久磁石（磁気発生部材）2 0 ~ 2 3 と前記放電プラズマの生成領域との間に、反応容器 5 0 を兼ねる熱遮蔽壁材が配置されていることから、前記放電プラズマから発生する熱が有効に遮蔽され、永久磁石 2 0 ~ 2 3 の加熱が抑制される。したがって、永久磁石 2 0 ~ 2 3 の熱減磁や、磁場の消失を防ぐことができ、安定的に高純度のカーボンナノチューブを工業的に効率良く製造することが可能となる。また、長い時間放電プラズマを安定的に生成し続けることができる。

【0 0 9 6】

本実施形態によれば、反応容器 5 0 の一部が熱遮蔽壁材を兼ねる状態となり、部品点数を増やすことなく本発明の装置構成とすることができる。さらに、反応容器 5 0 における前記熱遮蔽壁材を兼ねる部位で吸収した熱を、それ以外の部位で放熱することができ、熱遮蔽効率が高い。その意味では、本実施形態の構成は、熱遮蔽壁材が冷却手段を具備していると言い得る。

【0 0 9 7】

当該反応容器 50 には、その他の冷却手段を付加して、反応容器 50 が吸収した熱を積極的に冷却することもできる。冷却手段を備えることで、より熱の遮蔽効率が向上し、前記放電プラズマから発生する熱による影響を排除することができる。また、冷却手段を備えるものとするすることで、前記熱遮蔽壁材を兼ねる反応容器 50 に要求される耐熱性を緩和させること、および／または、前記熱遮蔽壁材を前記放電プラズマの生成領域により一層近づけること（反応容器 10 を小型化すること）、ができる。冷却手段の具体的な構成に関しては、第 1 の実施形態において説明した構成のものが、本実施形態においても同様に採用することができる。

【0098】

以上のように本発明によれば、製造が容易でかつ比較的高純度なカーボンナノチューブを製造し得るアーク放電等の放電プラズマ法において、原料供給源としての電極の少なくとも一方に、安価な多孔性炭素材料を用いているため、極めて低コストでカーボンナノチューブを製造することができる。

【0099】

所定の磁場中で放電プラズマを生成した場合、その放電時間に応じてカーボンナノチューブの長さを制御できることが、本発明者らの研究により判明した。したがって、長い時間放電プラズマを安定的に生成し続けることができる本発明の製造装置によれば、カーボンナノチューブの形状、特に長さを適宜制御することが可能となるという効果もある。

【0100】

なお、上記本実施形態は、本発明の実施の一例であり、当業者は、本発明の構成要素を具備した範囲内で、従来公知の知見により種々の変更を加えることができる。

【0101】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの例に制限されるものではない。

<実施例 1>

図 5 ～図 7 に示す製造装置を使用して、カーボンナノチューブを製造した。製造装置の具体的な各構成条件は以下の通りである。

- ・ 反応容器 5 0： ステンレス製の円筒容器チャンバー。直径 1 8 2 mm、高さ 8 9 mm。ステンレスの厚さ 9 mm
- ・ 電極（陰極） 1 1： 外径 5 mm の円筒形グラファイト棒（純度 9 9 . 9 % 以上）
- ・ 電極（陽極） 1 2： 外径 1 5 mm の円筒形グラファイト棒（純度 9 9 . 9 % 以上）
- ・ 電極 1 1 の最先端部の位置： 電極 1 1 および 1 2 の軸方向における、永久磁石 2 0 ～ 2 3 の中心位置から 4 2 mm、電極 1 2 方向へ外れた位置
- ・ 可動装置 1 3： ステッピングモーターにより電極 1 1 を可動可能としたもの。また、プラズマ放電時電極 1 1， 1 2 間距離を一定に保つように調整。
- ・ 電源 1 8： 直流アーク溶接電源（大阪電気製 A R - S B 3 0 0）で、電流値を 2 0 A から 3 0 0 A まで制御できるもの。

【 0 1 0 2 】

- ・ 永久磁石 2 0 ～ 2 3： 縦 6 4 mm、横 1 5 1 mm、厚さ 6 4 mm の長方形フェライト磁石。対向する永久磁石同士の最短距離は 2 1 0 mm。表面磁束密度は 1 3 0 m T。電極の最先端部縁端における磁束密度は 5 m T。永久磁石の位置は放電プラズマの生成領域より 1 0 5 mm の場所。反応容器 5 0 との最短距離は 1 8 mm。
- ・ ホルダ 4 1： 直径 4 0 mm、長さ 4 0 mm の銅製円柱体。内部に水が循環する冷却水循環配管が取り回され、電極 1 1 の最先端部温度が 3 0 0 ℃ を越えないように制御した。
- ・ ホルダ 4 2： 直径 4 0 mm、長さ 4 0 mm の銅製円柱体。内部に水が循環する冷却水循環配管が取り回され、電極 1 2 の最先端部温度が 3 0 0 ℃ を越えないように制御した。

【 0 1 0 3 】

以上の製造装置を用いて、カーボンナノチューブを製造した。反応容器 5 0 内は減圧せず、1 0 1 . 3 2 5 k P a （1 気圧）の空气中で製造した。電極 1 1，

1 2 間にアーク放電を行うため、はじめはコンタクトアーク処理を行い、放電開始後、電極 1 1, 1 2 間を 0. 5 mm ~ 3 mm 程度離し、降下電圧を約 2 0 V の直流電圧とした。電流値は 6 8 A であった。放電は 1 分間行った。

【0 1 0 4】

このとき製造装置における永久磁石 2 1 の電極に対向する側の表面に表面温度計を取り付けておき、放電操作の開始から終了までの間、永久磁石 2 1 表面の温度推移を確認した。この結果は、図 1 0 にグラフにて示す。また、後述の＜熱遮蔽効率の確認＞の項で、その考察を行う。

【0 1 0 5】

放電後、電極 1 1 を取り出し、その最先端部を走査型電子顕微鏡で観察した。走査型電子顕微鏡観察には、日立製作所製走査型電子顕微鏡 S - 4 5 0 0 を使用し、倍率 2 0 0 0 0 倍で行った。このときの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を、図 8 に示す。なお、写真の倍率は、写真の引き伸ばしの程度等により、多少の誤差が生じている (以下同様。)。この走査型電子顕微鏡観察により、高純度 (9 5 % 程度) のカーボンナノチューブが生成していることが確認された。

【0 1 0 6】

＜実施例 2＞

図 1 (ないし図 2) に示す製造装置を使用して、カーボンナノチューブを製造した。製造装置の具体的な各構成条件は以下の通りである。

- ・反応容器 1 0： ステンレス製の円筒容器チャンバー。直径 2 1 0 mm、長さ 3 8 0 mm。
- ・電極 (陰極) 1 1： 外径 5 mm の円筒形グラファイト棒 (純度 9 9. 9 % 以上)
- ・電極 (陽極) 1 2： 外径 1 5 mm の円筒形グラファイト棒 (純度 9 9. 9 % 以上)
- ・可動装置 1 3： ステッピングモーターにより電極 1 1 を可動可能としたもの。また、プラズマ放電時電極 1 1, 1 2 間距離を一定に保つように調整。
- ・電源 1 8： 直流アーク溶接電源 (大阪電気製 A R - S B 3 0 0) で、電流値を 2 0 A から 3 0 0 A まで制御できるもの。

【0 1 0 7】

- ・永久磁石 2 0 ～ 2 3： 直径 2 2 mm、厚さ 1 0 mm の円筒形 N d F B 系永久磁石（二六製作所製）。
- ・ホルダ 4 1：直径 3 0 mm、長さ 8 0 mm の銅製円柱体。内部に水が循環する冷却水循環配管が取り回され、電極 1 1 の最先端部温度が 3 0 0 ℃を越えないように制御した。
- ・ホルダ 4 2：直径 4 0 mm、長さ 1 2 0 mm の銅製円柱体。内部に水が循環する冷却水循環配管が取り回され、電極 1 2 の最先端部温度が 3 0 0 ℃を越えないように制御した。

【0 1 0 8】

- ・熱遮蔽壁材 3 0： 銅製の円筒状部材。外径 2 8 mm、内径 2 2 mm、長さ 3 6 mm。
- ・チューブ（冷却用配管） 3 6： 銅製 1 / 4 インチパイプで、筒体 4 0 の外周を 5 周巻回したもの。水冷。

【0 1 0 9】

以上の製造装置を用いて、カーボンナノチューブを製造した。反応容器 1 0 内は減圧せず、1 0 1 . 3 2 5 k P a （1 気圧）の空气中で製造した。電極 1 1 , 1 2 間にアーク放電を行うため、はじめはコンタクトアーク処理を行い、放電開始後、電極 1 1 , 1 2 間を 0 . 5 mm - 3 mm 程度離れた。電源 1 8 により印加した電圧は、1 8 V の直流電圧とした。以上の条件下で、放電時間として 6 0 秒間アーク放電を行った。電流値は 8 0 A であった。このとき製造装置における永久磁石 2 1 の電極に対向する側の表面に表面温度計を取り付けておき、放電操作の開始から終了までの間、永久磁石 2 1 表面の温度推移を確認した。この結果は、図 1 0 にグラフにて示す。また、後述の＜熱遮蔽効率の確認＞の項で、その考察を行う。

放電後、電極 1 1 を取り出し、その最先端部を実施例 1 と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察した。この走査型電子顕微鏡観察により、高純度（9 5 % 程度）のカーボンナノチューブが生成していることが確認された。

【0 1 1 0】

<比較例 1>

実施例 2 において、熱遮蔽壁材 3 0 および冷却手段であるチューブ 3 6 を取り除き、他の装置構成は、それらの位置関係を含め全てそのままの状態、比較例 1 の製造装置を構成した。すなわち、本比較例では、熱遮蔽壁材の機能を有する部材が含まれていない。当該製造装置を用いて、実施例 1 と同一の条件でカーボンナノチューブを製造した。このとき製造装置における永久磁石 2 1 の電極に対向する側の表面に表面温度計を取り付けておき、放電操作の開始から終了までの間、永久磁石 2 1 表面の温度推移を確認した。この結果は、図 1 0 にグラフにて示す。また、後述の<熱遮蔽効率の確認>の項で、その考察を行う。

【0 1 1 1】

放電後、電極 1 1 を取り出し、その最先端部を実施例 1 と同様にして走査型電子顕微鏡で観察した。このときの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を、図 9 に示す。この走査型電子顕微鏡観察により、カーボンナノチューブは生成したものの、実施例 1 に比して純度が低下 (3 0 ~ 4 0 % 程度) していることが確認された。

【0 1 1 2】

<熱遮蔽効率の確認>

以上の実施例 1 および 2、並びに比較例 1 の操作において、永久磁石の表面温度の推移を確認することで、熱遮蔽壁材による熱遮蔽効率について確認した。結果を図 1 0 にグラフにて示す。図 1 0 のグラフは、横軸を放電時間、縦軸を永久磁石表面の温度としてプロットしたものである。このグラフから明らかなように、永久磁石を熱遮蔽壁材としての反応容器 1 0 の外に設置した実施例 1 においても、円筒形の熱遮蔽壁材 (熱遮蔽壁材 3 0) を設置した実施例 2 においても、永久磁石の温度上昇がほとんど確認されず、放電プラズマの熱による熱減磁や磁場消失が効果的に防止されていることが確認された。

【0 1 1 3】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、アーク放電を代表とする放電プラズマの生成領域に、所定の磁場を形成する技術において、放電プラズマから発生する

熱による磁場への影響を抑制し、安定的に高純度のカーボンナノチューブを工業的に効率良く製造することが可能なカーボンナノチューブの製造装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のカーボンナノチューブの製造装置の一例を示す模式断面図である。

【図 2】 図 1 における A - A 断面図である。

【図 3】 図 2 における永久磁石についてのみ抜き出し、磁極を定めた場合の磁力線の状態を示す図であり、(a) は永久磁石の全てが、S 極を放電領域に対向させて配置させた状態を示す図であり、(b) は隣り合う永久磁石が、交互に異なる極を放電領域に対向させて配置させた状態を示す図である。

【図 4】 磁力線が前記放電電流の進行方向と略平行となって、放電プラズマ中の荷電粒子の運動を磁力線の方に規制された状態となる磁場空間の具体例を示す図であり、(a) は電磁石のコイルに電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図であり、(b) は、電磁石を同軸上に離間させて配置し、各電磁石のコイルに電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図である。

【図 5】 本発明のカーボンナノチューブの製造装置の他の一例を示す模式断面図である。

【図 6】 図 5 における C - C 断面図である。

【図 7】 図 5 および図 6 における E - E 断面図である。

【図 8】 実施例 1 において製造されたカーボンナノチューブが付着する陰極表面の走査電子顕微鏡写真（倍率 2 0 0 0 0 倍）である。

【図 9】 比較例 1 において製造されたカーボンナノチューブが付着する陰極表面の走査電子顕微鏡写真（倍率 2 0 0 0 0 倍）である。

【図 1 0】 実施例および比較例の各カーボンナノチューブの製造操作における永久磁石の表面温度推移を表すグラフであり、横軸を放電時間、縦軸を永久磁石表面の温度としてプロットしたものである。

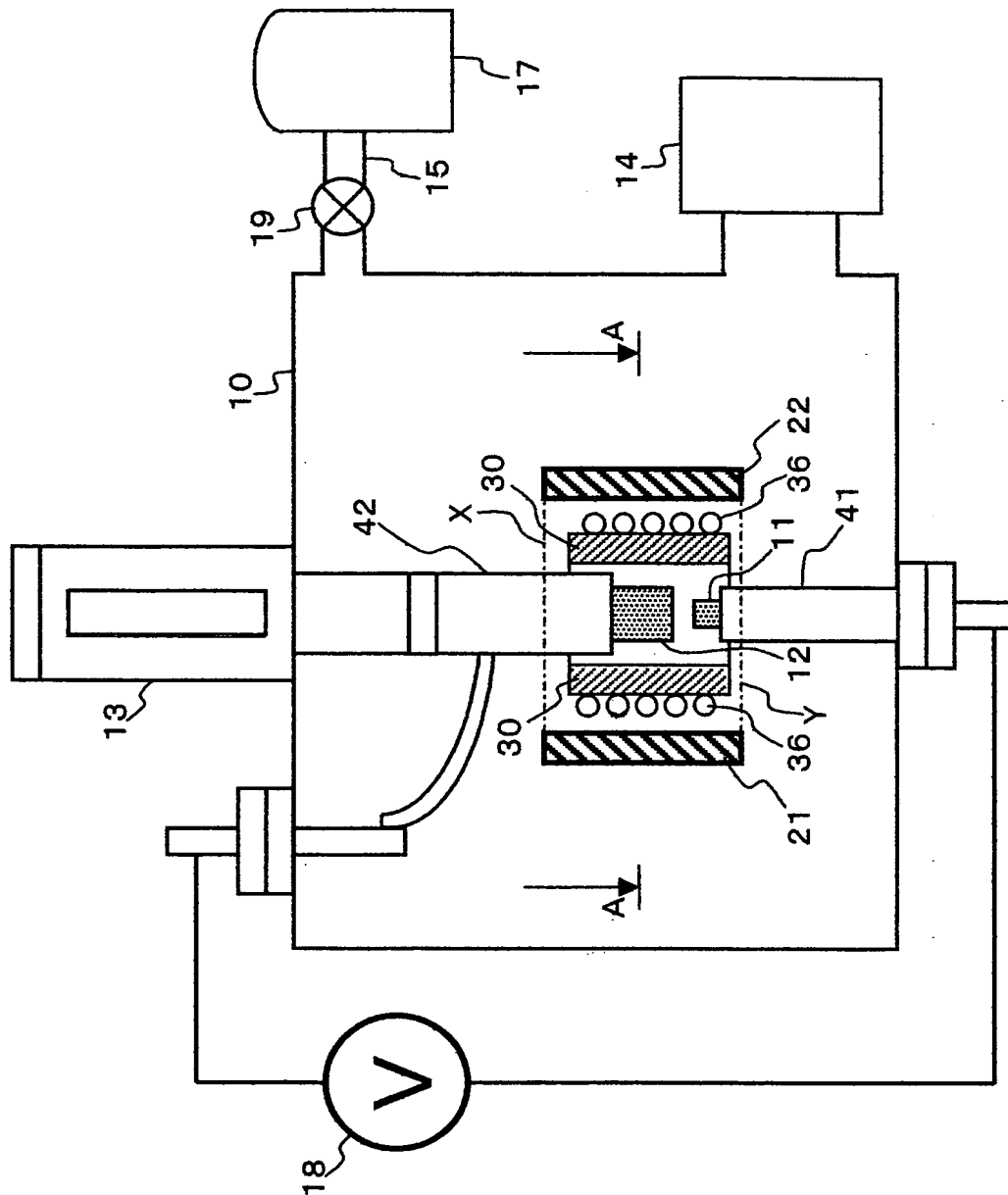
【符号の説明】

1 0 : 反応容器、 1 1 : 電極（陰極）、 1 2 : 電極（陽極）、 1 3 : 可
動装置、 1 4 : 真空ポンプ、 1 5 : 導入管、 1 7 : ガスボンベ、 1 8 :
電源、 1 9 : バルブ、 2 0 ~ 2 3 : 永久磁石（磁気発生部材）、 2 4 , 2
4 a , 2 4 b : 円筒体、 2 6 , 2 6 a , 2 6 b : コイル、 2 8 , 2 8 a , 2
8 b : 電磁石（磁気発生部材）、 3 0 : 熱遮蔽壁材、 3 6 : チューブ（冷却
手段）、 4 1 , 4 2 : ホルダ、 5 0 : 反応容器（熱遮蔽壁材を兼ねる容器）

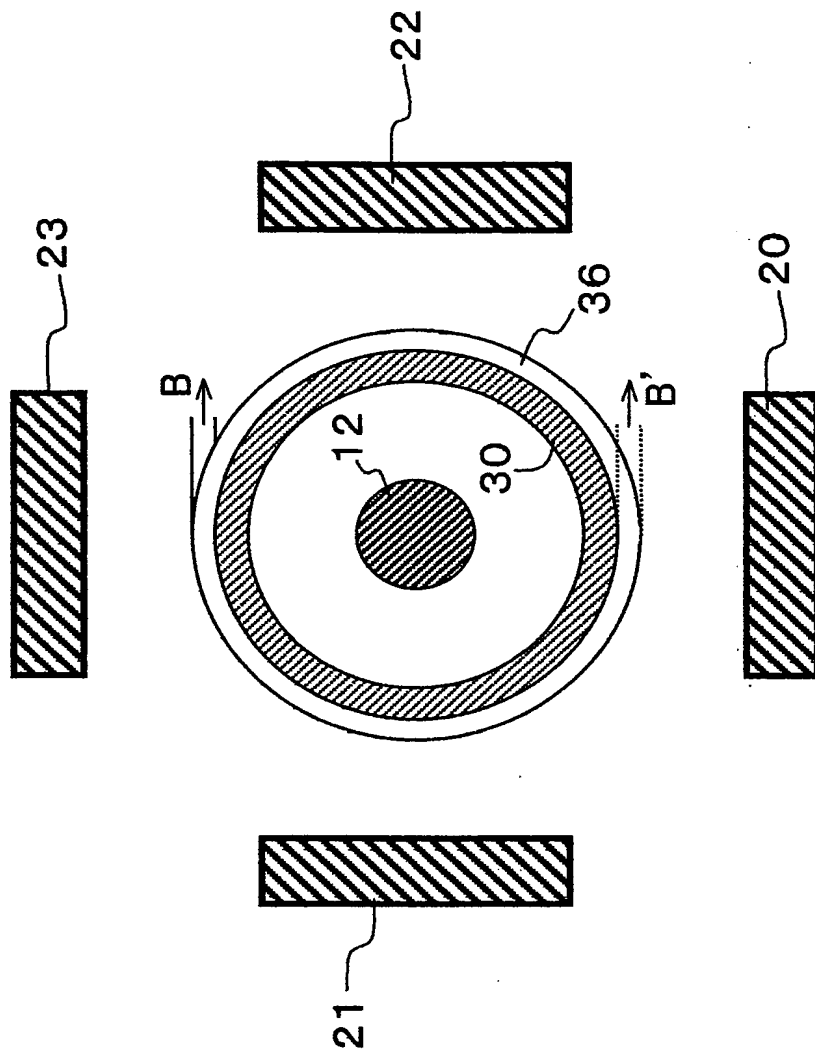
【書類名】

凶面

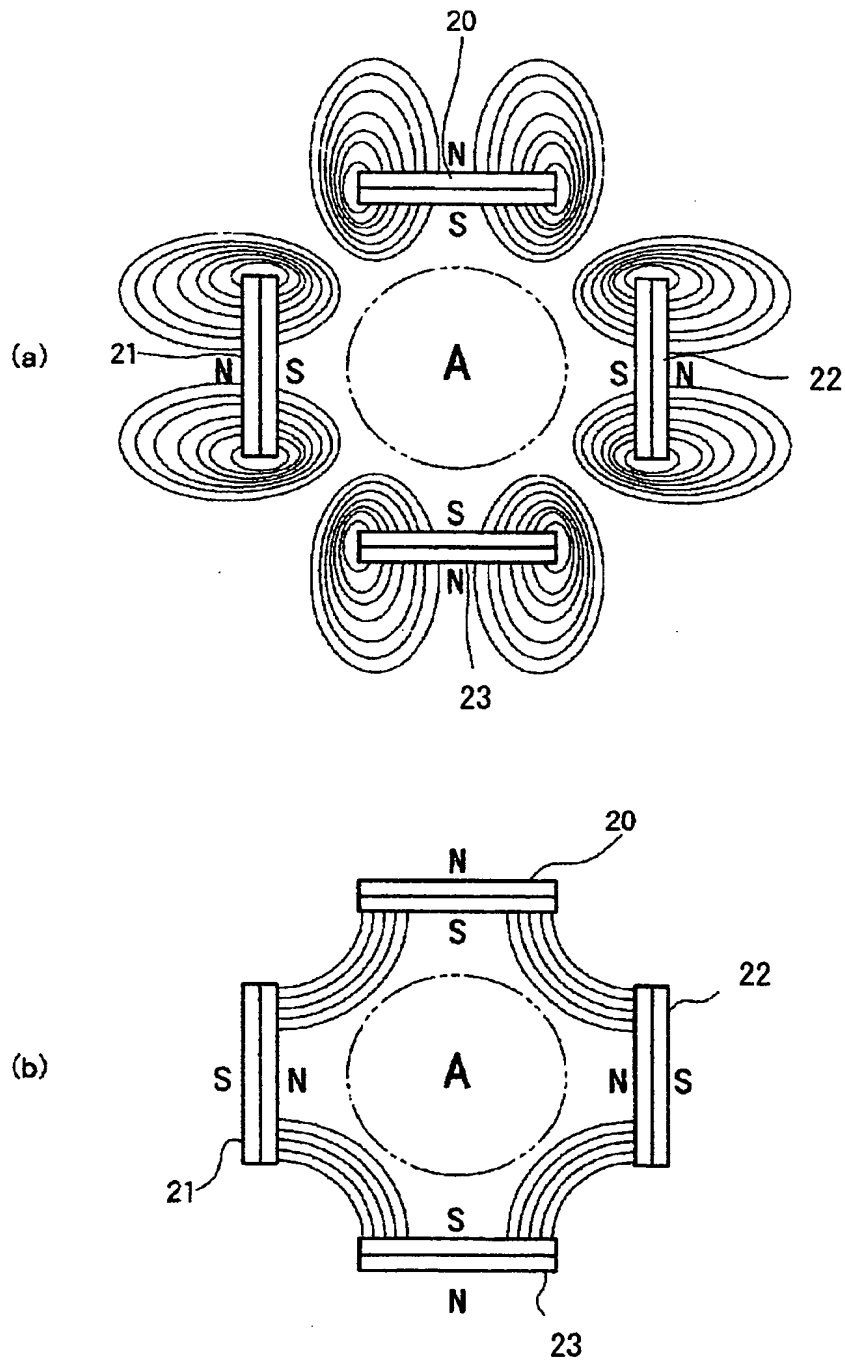
【図 1】



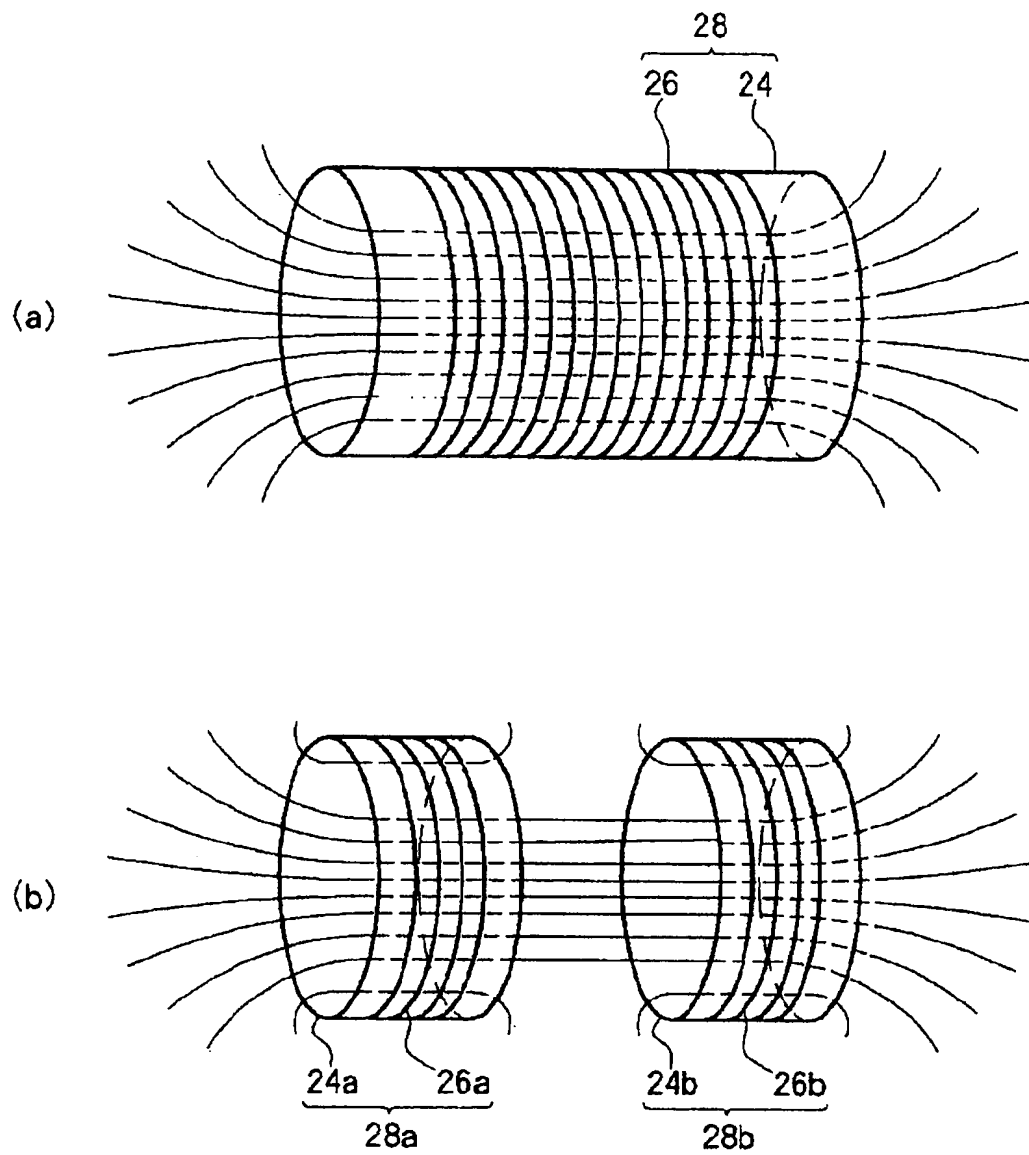
【図 2】



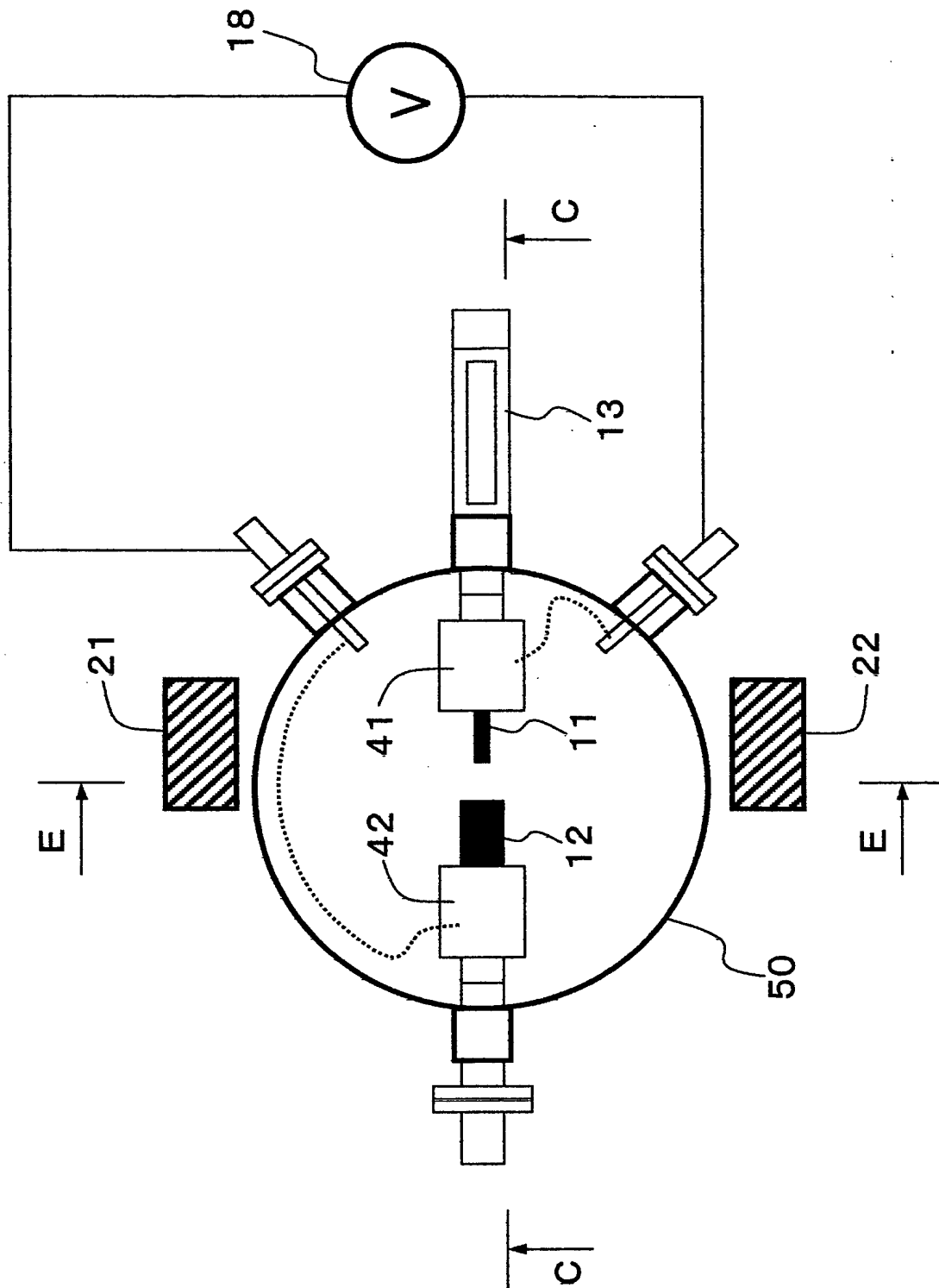
【図 3】



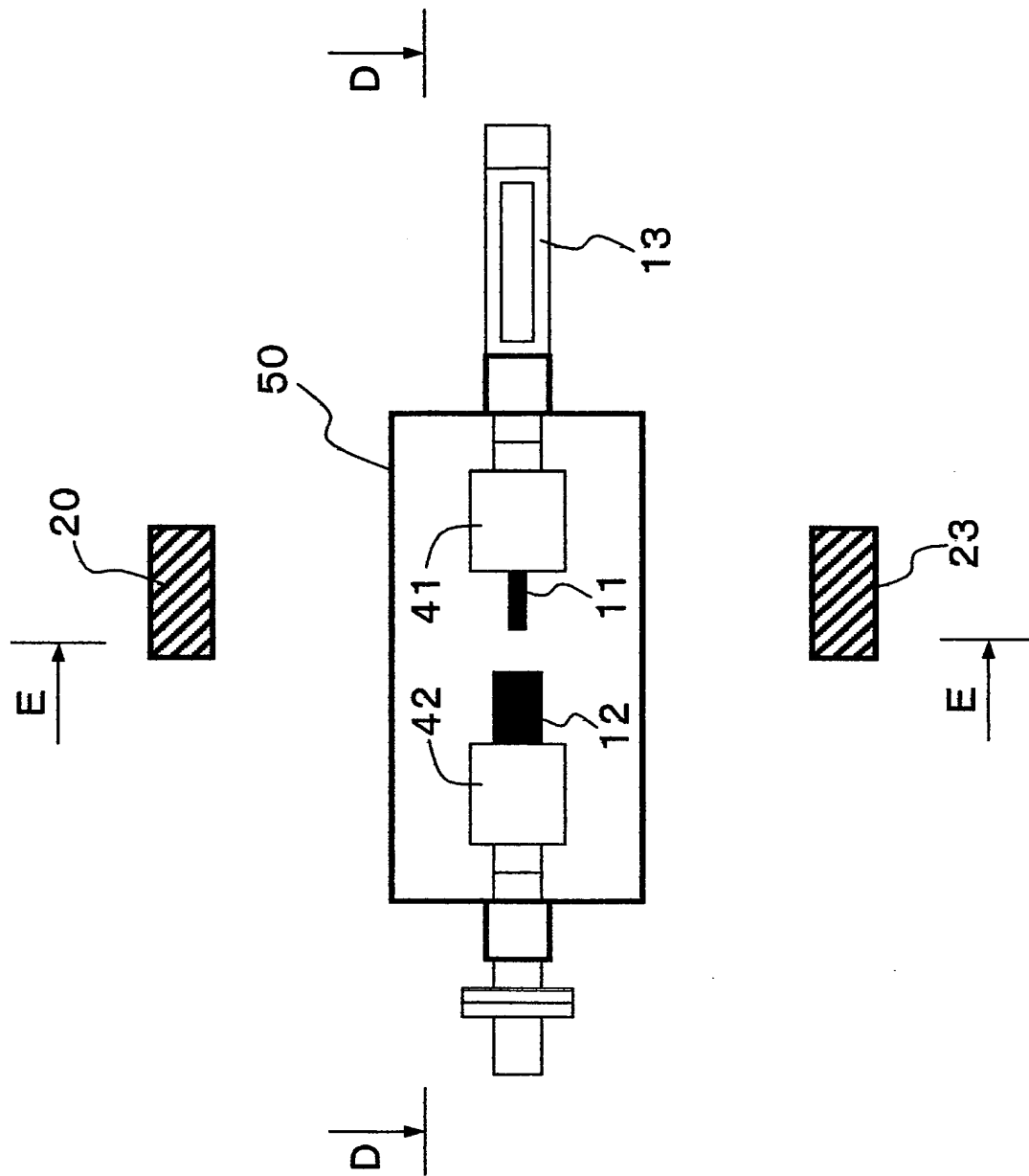
【図 4】



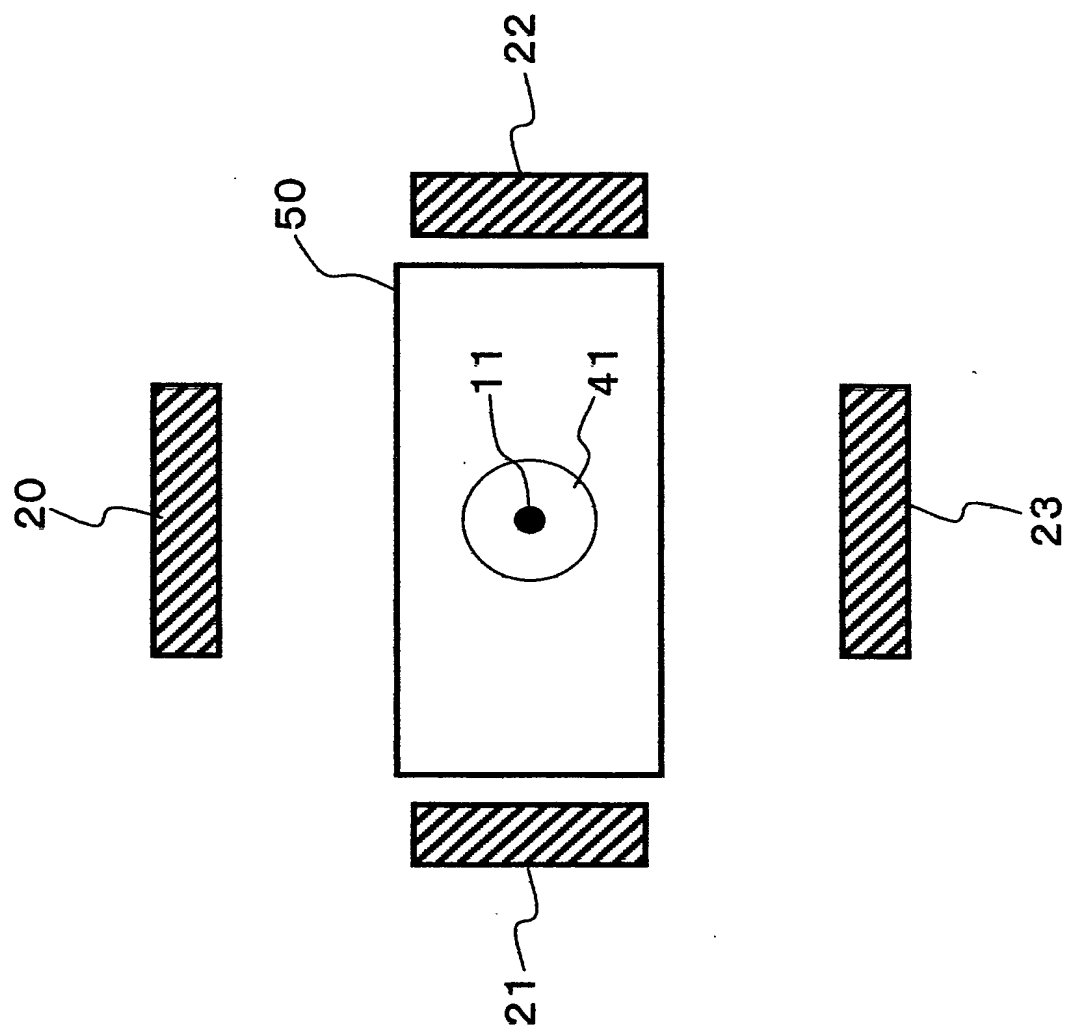
【図 5】



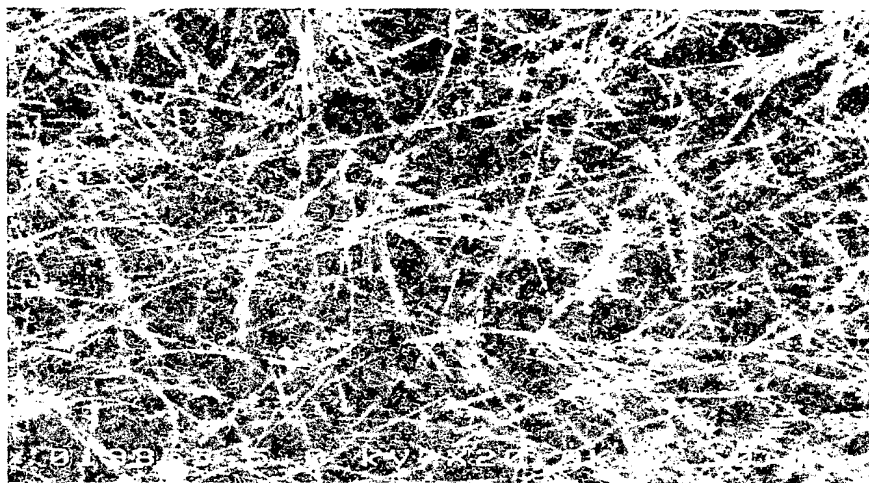
【図 6】



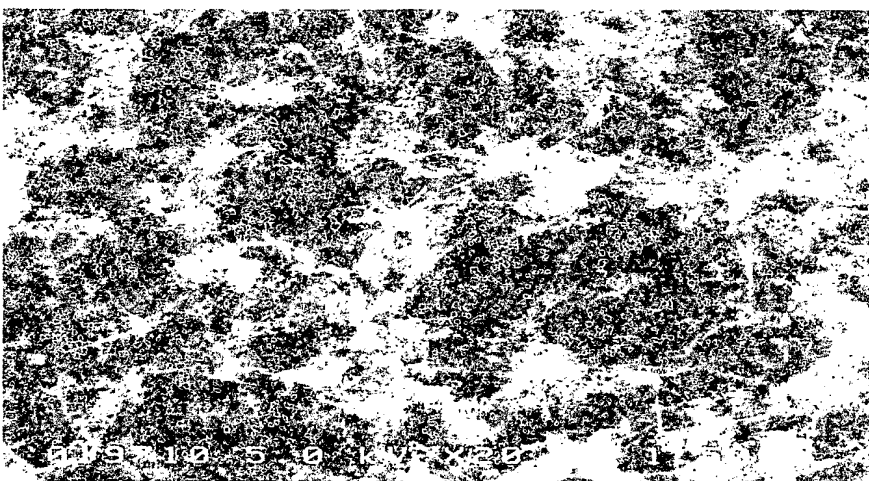
【図 7】



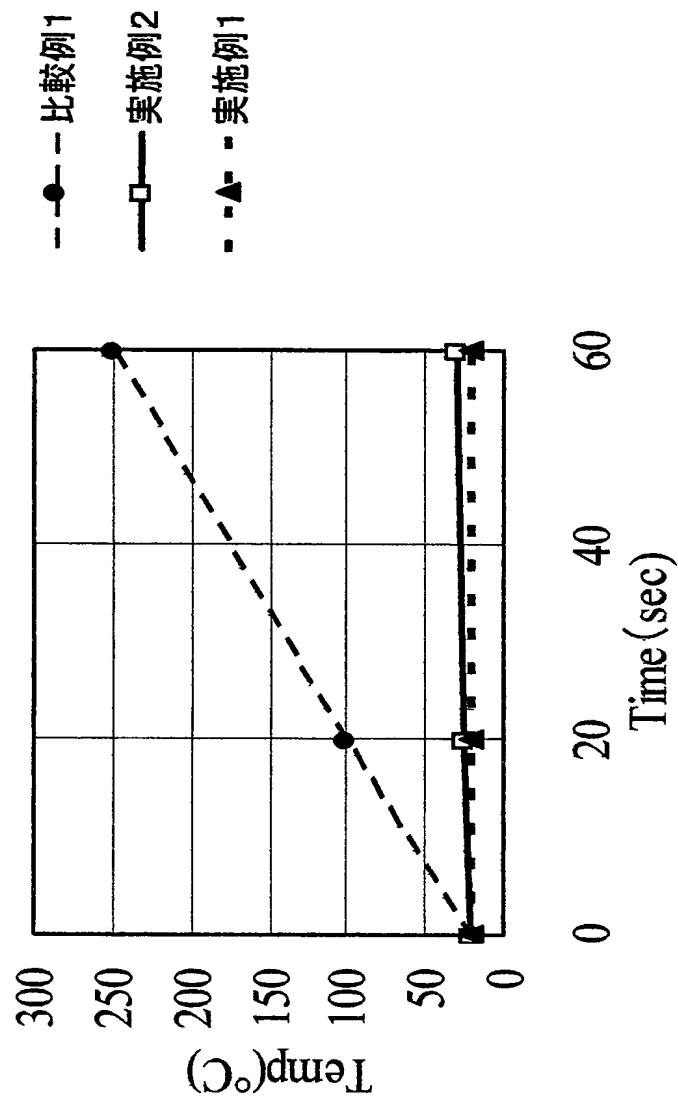
【図 8】



【図 9】



【図 1 0】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アーク放電を代表とする放電プラズマの生成領域に、所定の磁場を形成する技術において、放電プラズマから発生する熱による磁場への影響を抑制し、安定的に高純度のカーボンナノチューブを工業的に効率良く製造することが可能なカーボンナノチューブの製造装置を提供すること。

【解決手段】 少なくとも、最先端部が対向する 2 つの電極 1 1, 1 2 と、電極 1 1, 1 2 間の放電領域に放電プラズマを生成するべく電極 1 1, 1 2 間に電圧を印加する電源 1 8 と、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成する磁気発生部材 2 1, 2 2 と、を備えるカーボンナノチューブの製造装置であって、磁気発生部材 2 1, 2 2 と前記放電プラズマの生成領域との間に、非磁性材料からなる熱遮蔽壁材 3 0 を配置してなることを特徴とするカーボンナノチューブの製造装置である。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 3 - 0 5 1 6 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 4 9 6]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社